

<b>Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften</b>	
<b>Titel</b>	<b>Præstationsprøvning 2025</b>
<b>Undertitel</b>	<b>Prøvning for HF, HCl og SO<sub>2</sub></b>
<b>Forfatter(e)</b>	<b>Lars P. Brorholt</b>
<b>Kvalitetssikring</b>	<b>Lars Gram</b>
<b>Arbejdet udført, år</b>	<b>2025</b>
<b>Udgivelsesdato</b>	<b>September 2025</b>
<b>Revideret, dato</b>	<b>-</b>
<p>Referencelaboratoriets rapporter og notater er udarbejdet som baggrundsinformation for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde.</p> <p>Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning.</p> <p>Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.</p>	

## Indholdsfortegnelse

1	Indledning .....	2
2	Kort beskrivelse af projektet.....	2
3	Gennemførelse.....	3
4	Diskussion og konklusion .....	4
5	Deltagernes resultater .....	5
5.1	Evaluering af resultaterne .....	5
5.2	Præsentation af resultaterne.....	6
5.3	Placering af sonden i afkastet .....	6
5.4	HF.....	7
5.4.1	Opsamling i forskellige absorptionsvæsker .....	9
5.4.2	Resultater for 2. flaske og opsamlingseffektivitet. ....	9
5.4.3	Fælles HF-prøve .....	10
5.5	HCl.....	10
5.6	SO <sub>2</sub> .....	12
Bilag A	Indrapporteringsskema.....	15
Bilag B	Beregninger mm. brugt i vurderingen af resultaterne .....	16
Bilag C	Histogrammer for måledata .....	20

## 1 Indledning

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har derfor besluttet at udføre en sammenlignende prøvning blandt danske måleinstitutter i 2025 for bestemmelse af HF, HCl og SO<sub>2</sub> i røggas.

DANAK er repræsenteret i Referencelaboratoriets følgegruppe og oplyser at de forventer at de akkrediterede målefirmaer enten deltager i Referencelaboratoriets sammenlignende prøvning, eller alternativt fremlægger tilsvarende dokumentation fra andre interlaboratorieundersøgelser.

Det er Miljøstyrelsens ønske, at deltagerne selv skal finansiere hovedparten af projektkostningerne. Miljøstyrelsen har dog af Referencelaboratoriets midler ydet et tilskud til igangsættelse af projektet.

Præstationsprøvningen blev gennemført den 19. marts 2025 hos Vedstaarup Teglværk på afkast fra deres klokkeovn.

Præstationsprøvningen har omfattet både måling/prøvetagning og de efterfølgende laboratorieanalyser.

Bilag A indeholder et eksempel på indrapporteringskemaet. Bilag B beskriver beregninger og andre metoder brugt til at vurdere deltagernes resultater. Bilag C viser histogrammer for de forskellige datasæt.

## 2 Kort beskrivelse af projektet

Der blev sendt en invitation til fem laboratorier, hvoraf fire er akkrediterede og det sidste regelmæssigt udfører målinger af nogle af de udvalgte parametre. Alle fem laboratorier deltog i prøvningen i varierede omfang afhængigt af hvilke parametre de normalt måler, deres akkreditering, og evt. interesse i at udvide deres målerepertoire.

Målestedet er placeret på toppen af en af teglværkets klokkeovne, hvor de udfører efterbehandling af produceret tegl i en batchproces. Målestedet er udstyret med tilstrækkeligt med målestudse, forskudt i forhold til hinanden, så alle deltagere kunne måle de ønskede parametre samtidig.

Alle 3 parametre (HF, HCl og SO<sub>2</sub>) blev målt vådkemisk. HF blev målt med to forskellige absorptionsvæsker, demineraliseret vand og 0,1 M NaOH. Et enkelt af de deltagende laboratorier udfører normalt ikke vådkemiske målinger for de parametre der indgår i denne præstationsprøvning, men valgte i stedet at deltage med en FTIR. Ud over de målinger som de enkelte laboratorier udførte, blev der også opsamlet en fælles HF-prøve, som efterfølgende blev delt mellem laboratorierne. De enkelte laboratorier fik den derefter analyseret hos deres respektive analyselaboratorier. Der blev udført i alt 5 målinger af 1 times varighed på hver parameter, og alle parametre blev målt samtidig.

Laboratorierne, der deltog i vådkemiske målinger, har selv valgt hvilken underleverandør de ville benytte til analysen af de udtagne prøver. For HF-prøverne blev laboratorierne bedt om at få analyseret 1. og 2. flaske hver for sig så det er muligt at bestemme effektiviteten af opsamlingen i 1. flaske.

Der blev efterfølgende sendt skemaer til indrapportering af måleresultaterne til alle deltagere (se eksempel i Bilag A).

Lige som ved tidligere præstationsprøvninger, blev det forud for denne prøvning aftalt mellem de deltagende firmaer at det ikke var nødvendigt at benytte DANAK som mellemlid til at sikre fuld anonymisering af resultaterne. Måleresultaterne blev i stedet fremsendt direkte til Referencelaboratoriet. Under beregningsarbejdet er hvert firma blevet tilfældigt tildelt et tal fra 1 til 5 som bruges i rapporteringen. De enkelte firmaer optræder dermed anonymiseret i den endelige rapport.

Denne rapport er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres på Referencelaboratoriets hjemmeside. Referencelaboratoriet har informeret de deltagende laboratorier om, hvilket nummer de har i testen.

### **3 Gennemførelse**

Præstationsprøvningen blev afholdt den 19. marts 2025. Følgende laboratorier deltog:

- DGtek A/S
- Eurofins Miljø Luft A/S
- Evida Service
- FORCE Technology
- Rockwool A/S

De deltagende laboratorier havde opsat deres udstyr dagen i forvejen, og efter endelig klargøring blev præstationsprøvningen startet, da alle deltagere havde meldt sig klar.

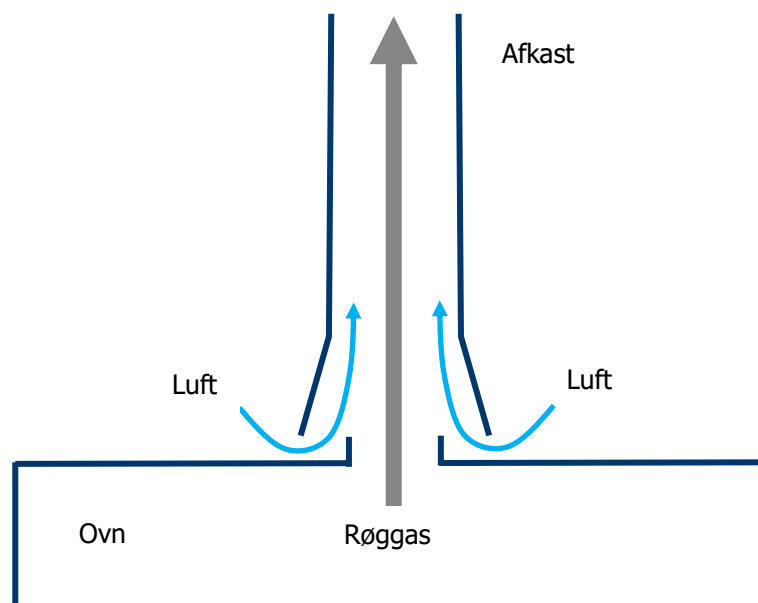
Driften af klokkeovnen blev tilrettelagt så målingerne blev udført i den periode hvor temperaturen i ovnen var højest og der var en forventning om at koncentrationen af de komponenter der skulle måles for ville være højest. Målingerne blev foretaget i følgende tidsrummene 9:17 – 10:17, 10:22 – 11:22, 11:27 – 12:27, 12:34 – 13:34, og 13:37 – 14:37. Mellem hver måleperiode var der prøveskifte, hvor hvert laboratorie skiftede absorptionsvæsker.

Mod slutningen af målingerne, i løbet af måleperiode 5, blev det konstateret at gassen i røggaskanalen ikke var homogen, som det oprindeligt var antaget. Dette skyldes designet af ovn og tilhørende afkast, hvor selve afkastet ikke er direkte tilsluttet til toppen af ovnen. I stedet er der et mellemrum på ca. 10 cm mellem toppen af ovnen og starten af afkastet, som er formet som en stor, firkantet tragt.

Det er temperaturen på røggassen der giver den nødvendige opdrift til røggassen og sikrer at den føres op gennem skorstenen. Samtidig så betyder denne opdrift at der suges en større mængde luft ind i bunden af afkastet sammen med røggassen. Denne luft fortynder røggassen, samtidig med at den afkøler den.

Luften vil have en tendens til primært at løbe langs ydersiden af afkastet, mens røggassen vil placere sig inde mod midten af afkastet (se Figur 1). Dermed har det stor betydning i hvilken afstand fra afkastets væg målesonden placeres. Desto tættere sonden er placeret mod midten, desto højere koncentrationer forventes der. Modsat vil en målesonde placeret tæt på væggen af afkastet resultere i en væsentligt lavere koncentration.

Der er dog ikke noget der sikrer at luften der suges ind i kanalen fordeles jævnt, så fortyndingen kan variere betydeligt. To sonder der er anbragt i den samme afstand fra afkastets væg, men i forskellige måleporte, kan derfor måle i to forskellige koncentrationer.



**Figur 1 Skitse af klokkeovn med afkast og indsugning af luft langs siderne**

Efter endt måling har alle laboratorier haft tid til at sende evt. prøver til analyse og til at udføre databehandling, hvorefter de har sendt deres resultater til Referencelaboratoriet. Efter at have modtaget måleresultater fra alle deltagere har Referencelaboratoriet gennemført de beregninger og illustrationer, som ligger til grund for denne rapport.

## 4 Diskussion og konklusion

Grundet den manglende homogenitet i den røggas der blev målt på i præstationsprøvningen, har placeringen af de enkelte laboratoriers sonde sandsynligvis haft stor betydning for de resultater de har opnået. Den manglende homogenitet skyldes den måde afkastet, fra ovnen der blev målt på, er designet (se Figur 1). Samtidig så er det sandsynligt at den indsugede luft ikke har været jævnt fordelt i afkastet da bunden af afkastet, hvor luften suges ind, er firkantet, mens selve kanalen er rund. Så selv om to sonder har siddet i den samme afstand fra afkastets væg er det ikke sikkert at der har været den samme fortynding og dermed den samme koncentration at måle på.

Den manglende homogenitet gør det vanskeligt at lave en god bedømmelse af laboratorierne evne til at måle ud fra de normalt anvendte statistiske værktøjer. Disse værktøjer har dog stadig været anvendt på deltagerne resultater, men kun for kompletsheds skyld. Den egentlige vurdering er blevet foretaget på et mere overordnet plan.

Overordnet set så vurderes det at alle laboratorierne der har målt vådkemisk (dvs. alle laboratorier undtagen laboratorie 4) godt kan finde ud af at måle for de parametre der blev testet for i den aktuelle præstationsprøvning, og som de valgte at deltage i målingen af. De resultater deltagerne har rapporteret følger alle den samme trend hen over de 5 måleperioder. Laboratorie 2, 3 og 5 har også overordnet den samme indbyrdes forhold mellem deres resultater for både HF og SO<sub>2</sub>. Laboratorie 2 og 5 generelt ligger på samme niveau, i de første 3 målinger, mens laboratorie 3 ligger en smule højere. I de sidste to målinger ligger alle tre laboratorier på ca. samme niveau.

Laboratorie 1 deltog kun i målingen af SO<sub>2</sub> og rapporterede kun resultater der var under detektionsgrænsen, modsat de andre laboratorier. Dette er dog i god overensstemmelse med placeringen af laboratorie 1's sonde, som var væsentligt tættere på afkastets væg end de øvrige laboratorier. Det er dermed sandsynligt at de primært har målt på luft suget ind fra omgivelserne.

Laboratorie 4 målte med FTIR i stedet for vådkemi, hvilket gav dem en del udfordringer. Overordnet set så vurderes det at laboratorie 4 har godt styr på deres målinger med FTIR i og med at de som et led i rapporteringen af resultaterne har redegjort for de udfordringer de har haft og hvad de normalt ville gøre anderledes.

Der blev også gennemført 3 test der ikke var påvirket af problemerne med inhomogenitet i afkastet og placeringen af de enkelte laboratoriers sonder.

I forbindelse med målingen af HF blev der målt med to forskellige typer absorptionsvæske. Her blev der ikke observeret nogen betydende forskel mellem de to absorptionsvæsker hos nogen af de 3 laboratorier der målte HF vådkemisk.

Alle laboratorier blev også bedt om at rapportere opsamlingseffektiviteten af deres system. Her rapporterede alle laboratorier opsamlingseffektiviteter større end 98%, hvilket vurderes til at være meget tilfredsstillende (standardens krav er >95%).

Der blev ligeledes også udtaget en fælles HF-prøve som blev delt og analyseret hos de enkelte laboratoriers normalt anvendte analyselaboratorie. Her rapporterede de 4 laboratorier der deltog i denne test lidt varierende resultater, men alle afveg under 10% fra den samlede middelværdi. Dette vurderes også til at være tilfredsstillende.

## 5 Deltagernes resultater

Bilag A viser et eksempel på det indrapporteringsskema (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt. Det er ikke alle laboratorier der har målt alle parametre.

### 5.1 Evaluering af resultaterne

Inden der laves statistiske beregninger på resultaterne, så testes der for outliers. Dette gøres vha. Grubb's test.

Efter fjernelse af evt. outliers så beregnes der en z-score for de enkelte måleresultater. Vurderingen af z-scoren er som følger<sup>1</sup>:

$z$	Vurdering
$ z  \leq 2,0$	tilfredsstillende
$2,0 <  z  < 3,0$	tvivlsom
$ z  \geq 3,0$	ikke tilfredsstillende

<sup>1</sup> ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

Derudover foretages der en sammenligning af de usikkerheder som laboratorierne opgiver for måleresultaterne.

Hvis der er færre end 4 deltagere for en parameter så udføres der som udgangspunkt ikke statistiske vurdering af resultaterne, da resultatet af sådan en vurdering bliver for usikker. I stedet udføres der en visuel vurdering af resultaterne.

Da det forventes at placeringen af sonden i afkastet har haft afgørende indflydelse på resultaterne, så er alle de statiske beregninger forbundet med en ekstra usikkerhed. Alle statiske resultater præsenteres derfor kun til information og bruges ikke, som den eneste parameter, til vurdering af laboratoriernes evne til at måle.

Formlerne brugt til beregning af Grubb's test, z-score, samt sammenligning af usikkerhederne kan findes i Bilag B, sammen med betragtninger omkring metodernes anvendelighed og fravalget af statistiske test ved få deltagere.

## 5.2 Præsentation af resultaterne

Følgende forkortelser og tekniske udtryk bruges i teksten og i tabeller og grafer.

<b>(n,t)</b>	Angiver tør røggas ved normaltilstanden (0°C og 101,3 kPa)
<b>FTIR</b>	Fourier Transform InfraRød. Metode til samtidig analyse af mange forskellige gaskomponenter vha. infrarødt lys. Se desuden MEL-26 <sup>2</sup>

Ud over at opstille resultaterne i tabeller præsenteres de også grafisk. For at anskueliggøre de relative forskelle på de enkelte målinger er skalaen på y-aksen blevet tilpasset for de enkelte parametre.

Forskellige mønstre er blevet brugt på graferne for at man nemt kan adskille de forskellige resultater fra hinanden visuelt. Resultater under detektionsgrænsen er vist med et ternet mønster. Resultater fra FTIR-målinger er mønstret med vandrette streger. For HF, hvor der er to forskellige absorptionsvæsker, er den ene vist med et skraveret mønster.

Den usikkerhed der vises på graferne, er den gennemsnitlige usikkerhed for alle laboratoriets målinger af den pågældende parameter.

## 5.3 Placering af sonden i afkastet

Designet af afkastet (se Figur 1 og afsnit 3) betyder at placeringen af sonden i afkastet har haft stor betydning for resultaterne i denne præstationsprøvning. Placeringen af de enkelte laboratoriers sonder er angivet i Tabel 1. Afkastet havde en diameter på 70 cm, hvilket betyder at centrum har været ved 35 cm.

**Tabel 1 Placering af laboratoriernes sonder**

Laboratorie	Afstand (fra afkast væg)
1	15 cm
2	34 cm
3	28 cm
4	30 cm
5	30 cm

<sup>2</sup> MEL-26: Bestemmelse af koncentrationer af gasformige komponenter i strømmende gas med FTIR ([https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2022/07/MEL-26\\_FTIR\\_2022\\_revision03.pdf](https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2022/07/MEL-26_FTIR_2022_revision03.pdf))

De fleste laboratorier har haft deres sonde placeret tæt på den samme afstand fra afkastets væg. Den afstand som disse laboratorier har haft til afkastets væg forventes at betyde at de har målt primært på røggas fra klokkeovnen. Den eneste undtagelse er laboratorie 1 som har haft deres sonde placeret kun 15 cm inde i afkastet, hvor det potentielt har været mere luft end røggas der er blevet målt på.

Selv om to laboratorier har haft deres sonde siddende i den samme afstand fra afkastets væg, så er det ikke en garanti for at de har målt på præcis den samme koncentration af de måle parametre. Usikkerhed om hvordan den ind sugede luft fra omgivelserne har fordelt sig i afkastet betyder at der kan være ekstra variation i hvilken koncentration der forekommer i en given afstand fra afkastets væg.

## **5.4 HF**

Fire laboratorier foretog målinger af HF, laboratorie 2, 3, 4, og 5. Laboratorie 4 målte med FTIR. De øvrige laboratorier målte vådkemisk, og lavede parallelmålinger med to typer absorptionsvæske (demineraliseret vand og 0,1 M NaOH). Resultaterne for begge typer absorptionsvæske vises sammen da det ikke forventes af valget af absorptionsvæske har betydning. Samtidig betyder sammenlægningen af resultaterne at der er nok data til der kan udføres statistik på resultaterne.

Laboratorie 5 havde problemer med deres udstyr til opsamling af HF i vand under måling 2 og 3 og har derfor ikke leveret resultater for disse målinger.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 2 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafik præsentation af resultaterne vises på Figur 2.

Der blev ikke fundet nogen outliers i resultaterne til trods for at resultaterne for måling med FTIR er lavere end resultaterne for de vådkemiske målinger, specielt for måling 1 og 2. Det kan dog ses på histogrammet (se Bilag C) af de tydeligt afgiver fra de øvrige data, og de er derfor ikke taget med i de statistiske beregninger selv om de stadig er vurderet ved hjælp af dem. De øvrige data i histogrammet fordeler sig rimeligt jævnt, men de er ikke normalfordelte, hvilket heller ikke er forventet da placeringen af de enkelte laboratoriers sonde har haft stor betydning for resultaterne.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen, og er beregnet til 1,64 mg/m<sup>3</sup>.

**Tabel 2. Resultater og beregninger for måling af HF**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	2a	9,31	8,09	7,21	6,79	6,67
	2b	9,46	6,9	6,09	7,31	6,3
	3a	14,33	11,58	8,67	7,24	5,4
	3b	14,87	11,81	8,94	7,69	5,65
	4	2,41	4,63	4,91	4,6	4,44
	5a	9,6	-	-	6,5	4,8
	5b	10,5	9,3	6,5	6,3	5,4
z-score	2a	1,2	0,9	0,2	0,1	0,6
	2b	1,2	1,6	0,9	0,2	0,4
	3a	1,8	1,2	0,7	0,2	0,2
	3b	2,2	1,4	0,9	0,4	0,0
	4	5,5	3,0	1,6	1,4	0,8
	5a	1,1	-	-	0,3	0,6
	5b	0,5	0,1	0,6	0,4	0,2
U <sub>lab</sub>	2a	2,3	2,0	1,8	1,7	1,7
	2b	2,4	1,7	1,5	1,8	1,6
	3a	2,3	1,9	1,4	1,2	0,9
	3b	2,3	1,9	1,4	1,2	0,9
	4	0,5	0,9	1,0	0,9	0,9
	5a	1,3	-	-	0,9	0,7
	5b	1,5	1,3	0,9	0,9	0,8
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	18	19	19	18	19
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	44	44	33	15	23

De vådkemiske målinger ligger generelt højere end målingerne med FTIR. Dette kan skyldes både forskellige i de to målemetoder og placeringen af sonden brugt til FTIR relativt til placeringen af sonderne brugt til de vådkemiske målinger.

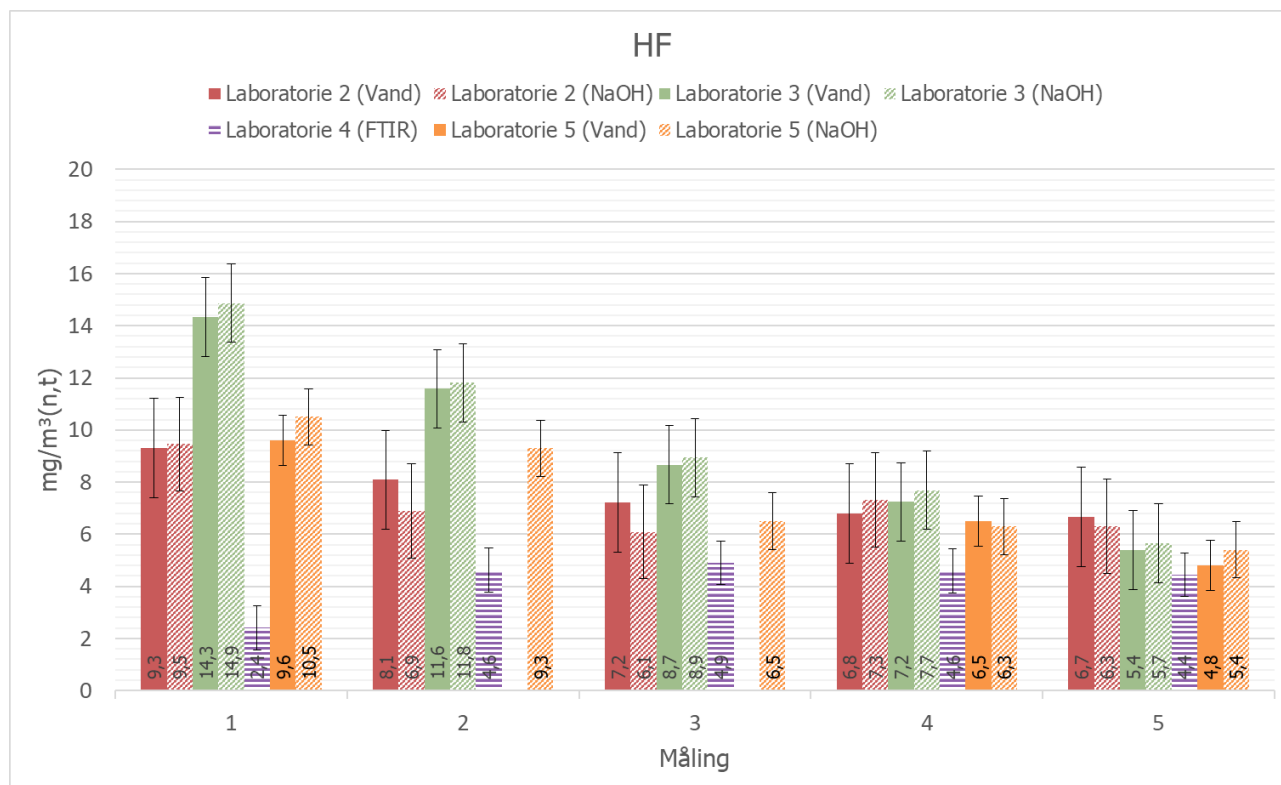
Den første FTIR-måling er betydeligt lavere end både de øvrige FTIR-målinger og de vådkemiske målinger. Laboratorie 4 oplyser at de brugte en 15 m lang varmeslange til målingerne pga. placeringen af måleportene og den begrænsede plads direkte ved målestedet. HF kan have en tendens til at "hænge" i en varmeslange, og dette kan forklare hvorfor den første HF-måling er lavere end de øvrige. Den samme effekt kan forklare hvorfor der er mindre udsving i FTIR-målingerne kontra de vådkemiske målinger. Laboratorie 4 oplyser at der normalt vil blive brugt en kortere varmeslange hvis der måles HF med FTIR.

Laboratorie 3 måler generelt HF-resultater der er højere end de 2 øvrige laboratorier der også har målt vådkemisk. Dette kan potentielt skyldes placeringen af deres sonde i afkastet relativt til de øvrige laboratorier. Målingerne er konsekvent højere fra laboratorie 3 i de 3 første målinger, hvor der er et højere niveau af HF, end i de 2 sidste målinger, hvor resultaterne for alle 3 laboratorier der har målt HF vådkemisk, er mere ens.

Laboratorie 4 opnår en enkelt ikke tilfredsstillende z-score for måling 1, som sandsynligvis skyldes den lange varmeslange. Laboratorie 3 og laboratorie 4 opnår hver en enkelt tvivlsom z-score for hhv. måling 1 og måling 2. Begge kan skyldes placeringen af deres respektive sonder som beskrevet ovenfor.

Variationen i måleserierne er højere end den gennemsnitlige usikkerhed opgivet af laboratorierne. Dette skyldes potentielt placeringen af sonderne relativt til hinanden. Det er derfor svært at lave en god vurdering baseret på de aktuelle målinger. Den usikkerhed som de enkelte laboratorier angiver vurderes dog til at være fin i forhold til de målte resultater, og ligger under 30% af de målte værdier.

Det vurderes at alle laboratorierne kan finde ud af at måle HF, og at evt. forskelle som der er på deres målinger sandsynligvis skyldes placeringen af deres respektive sonder og varierende fortynding, og ikke deres manglende evne til at måle.



**Figur 2. Grafisk præsentation af HF-målingerne**

#### 5.4.1 Opsamling i forskellige absorptionsvæsker

Der er ikke nogen betydende forskel mellem prøver opsamlet i de to forskellige absorptionsvæsker for hver enkelt måling fra hvert enkelt laboratorium. Der er heller ikke nogen entydig trend i forhold til om den ene eller den anden væske leverer højere eller lavere resultater i forhold til den anden. Det vurderes derfor at det ikke har nogen betydning hvilken af de to absorptionsvæsker der benyttes til opsamling af HF, hvilket også var det forventede resultat.

#### 5.4.2 Resultater for 2. flaske og opsamlingseffektivitet.

De 3 laboratorier der målte HF vådkemisk, har også rapporteret resultaterne for vaskeflaske nummer 2 separat. Alle 3 laboratorier rapporterer værdier der tæt på eller under deres respektive detektionsgrænser. Da alle resultaterne er meget lave og de fleste er under detektionsgrænsen så vises der ikke et resultatskema eller en grafisk præsentation af resultaterne for vaskeflaske nummer 2.

I metodebladet for HF og HCL (MEL-19<sup>3</sup>) stilles der krav om at opsamlingseffektiviteten skal være højere end 95% eller resultatet i flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen. Den beregnede opsamlingseffektivitet er større end 98% for alle 3 laboratorier for alle 5 målinger, så alle 3 laboratorier har ikke noget problem med at overholde dette krav.

### 5.4.3 Fælles HF-prøve

Ud af de fem deltagende laboratorier valgte fire at få en del af en fælles HF-prøve og sende den til efterfølgende analyse. Resultaterne af denne analyse er vist i Tabel 3.

**Tabel 3. Analyseresultater for fælles HF-prøve**

Laboratorie	Analyseresultater [mg/l]	Forskel fra middel [%]
2	3,38	5,1
3	3,41	6,0
4	2,91	-9,6
5	3,17	-1,5

Alle resultaterne ligger i samme niveau, men der er alligevel en betydelig forskel på analyseresultaterne fra de enkelte laboratorier. Gennemsnittet af alle resultaterne er 3,22 mg/l. Forskellen for de enkelte laboratoriers resultat i forhold til gennemsnittet er angivet i kolonne 3 i tabellen.

Det vurderes dog at alle analyseresultaterne er acceptable da de ligger inden for 10% af den beregnede middelværdi.

## 5.5 HCl

Fire laboratorier foretog målinger af HCl, laboratorie 2, 3, 4, og 5. Laboratorie 4 målte med FTIR. De øvrige laboratorier målte vådkemisk.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 4 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafik præsentation af resultaterne vises på Figur 3.

Der blev ikke fundet nogen outliers i resultaterne. Histogrammet viser en rimelig jævn fordeling af data, men ikke normalfordeling, hvilket heller ikke er forventet da placeringen af de enkelte laboratoriers sonde har haft stor betydning for resultaterne.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen, og er beregnet til 0,27 mg/m<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> MEL-19: Bestemmelse af koncentrationer af hydrogenklorid (HCl) og hydrogenfluorid (HF) i strømmende gas ([https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2021/11/MEL\\_19\\_HF-HCl\\_ver\\_4\\_2021.pdf](https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2021/11/MEL_19_HF-HCl_ver_4_2021.pdf))

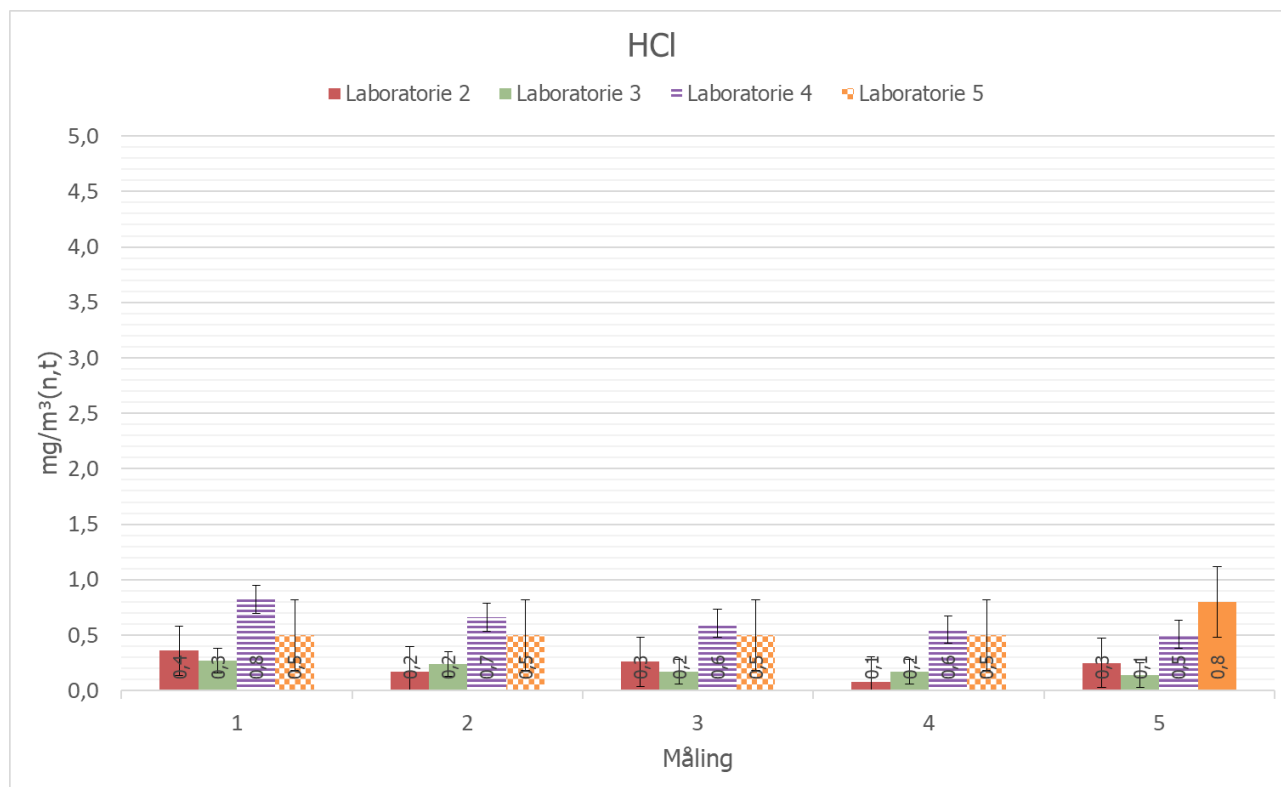
**Table 4. Results and calculations for HCl measurement**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	2	0,36	0,17	0,26	0,08	0,25
	3	0,27	0,24	0,17	0,17	0,14
	4	0,82	0,66	0,61	0,55	0,51
	5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8
z-score	2	0,5	0,7	0,3	0,7	0,6
	3	0,8	0,4	0,7	0,4	1,1
	4	1,2	1,1	1,0	1,0	0,3
	5	0,1	0,5	0,6	0,9	1,4
U <sub>lab</sub>	2	0,4	0,2	0,3	0,1	0,3
	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
	5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	55	56	61	61	62
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	120	146	131	183	136

All laboratories achieve a satisfactory z-score.

Variation in the measurement series is high, and in all cases significantly larger than the average uncertainty reported by the laboratories. This can be due to the fact that there is generally talk of very low measurement values, where the spread has a large influence. The uncertainty reported by the individual laboratories is assessed to be fine in relation to the fact that they are measuring at such a low level.

It is difficult to assess how much significance the placement of the individual laboratories' samples has had on the reported results, as there is generally a reported value in very low levels and in some cases below the laboratory's detection limit. It is assessed that all laboratories can find out if they can measure HCl at low levels.



Figur 3. Grafisk præsentation af HCl-målingerne

## 5.6 SO<sub>2</sub>

Alle 5 laboratorier deltog i målingen af SO<sub>2</sub>. Laboratorie 1, 2, 3 og 5 målte det vådkemisk, mens laboratorie 4 målte med FTIR. Laboratorie 1 har fået analyseret deres resultater hos to forskellige analyselaboratorier og har valgt at rapportere begge sæt resultater. De benævnes hhv. 1A og 1B i rapporteringen.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 5 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 4.

Alle resultaterne fra laboratorie 1 er fundet til at være outliers. Det samme gør sig gældende for måling 5 fra laboratorie 5. Fælles for dem er at de alle er resultater under detektionsgrænsen. Efter fjernelse af disse resultater markeres måling 3 og 4 fra laboratorie 4 også som outliers. Alle resultaterne der er under detektionsgrænsen, samt måling 3 og 4 fra laboratorie 4 indgår derfor ikke i de statistiske beregninger, men de vurderes stadig ud fra dem.

Histogrammet viser normalfordeling af resultaterne selv om det ikke er forventet på grund den forventede indflydelse placeringen af laboratoriernes sonde har på resultaterne.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen. Den samlede spredning er beregnet til 1,51 mg/m<sup>3</sup>.

**Table 5. Results and calculations for SO<sub>2</sub> measurement**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	1A	< 0,52	< 0,52	< 0,54	< 0,52	< 0,52
	1B	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,14	< 0,14
	2	6,38	5,16	4,4	3,95	3,91
	3	7,56	5,93	4,93	4,23	3,28
	4	10,36	9,41	9,96	9,73	6,52
	5	6,7	5,2	4,2	3,8	< 0,5
z-scorer	1A	4,8	3,9	2,6	2,3	2,7
	1B	5,0	4,1	2,9	2,5	2,9
	2	0,9	0,8	0,1	0,0	0,4
	3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,9
	4	1,7	2,0	3,6	3,8	1,3
	5	0,7	0,8	0,2	0,1	2,7
U <sub>lab</sub>	1A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	1B	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
	2	1,6	1,3	1,1	1,0	1,0
	3	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4
	4	2,1	1,9	2,0	1,9	1,3
	5	0,7	0,5	0,4	0,4	0,3
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	45	44	44	45	53
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	46	62	16	11	74

The large difference in results from the laboratories that have measured chemically, is probably a result of the significance of the probe's placement in the exhaust. The probe from laboratory 1 was placed much closer to the exhaust wall, where there is a high probability of primary air from the surroundings that is in place and not riddled. This can explain why they have measured below the detection limit in all their tests.

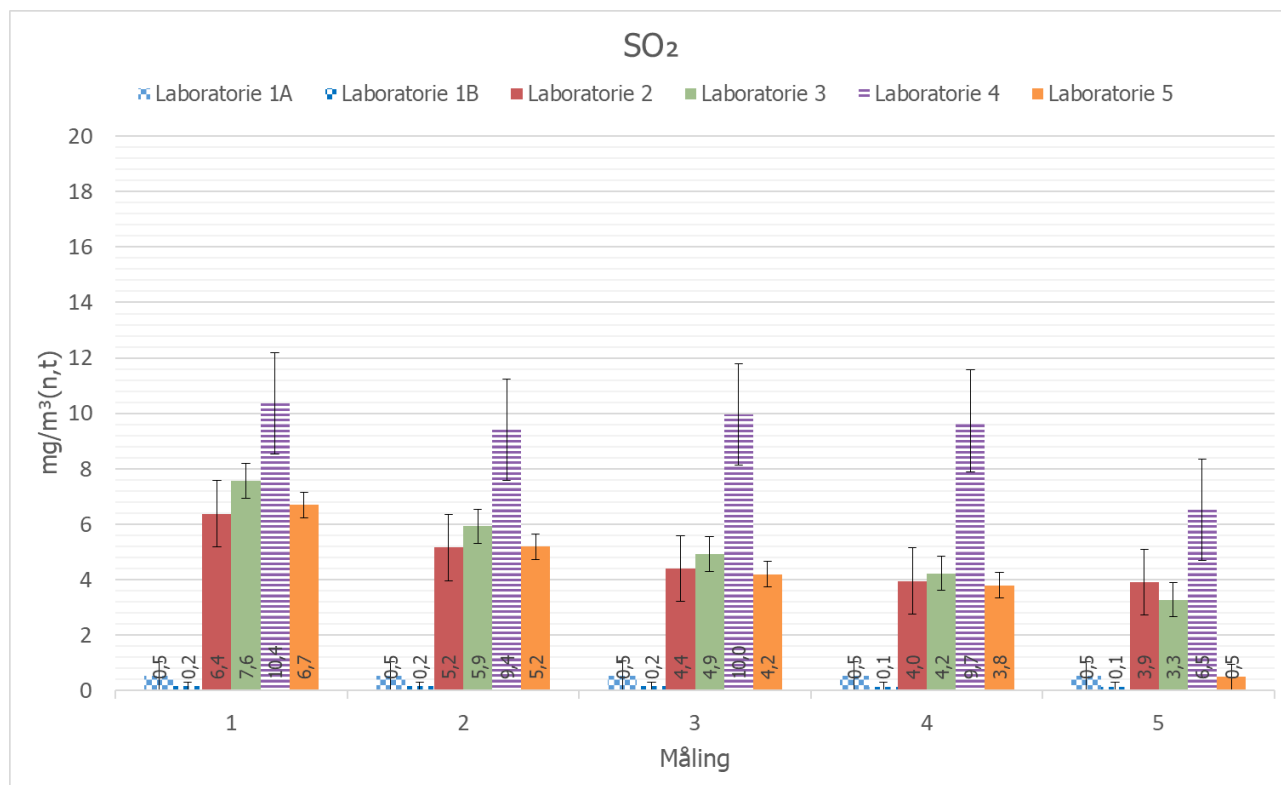
Results from laboratory 4 (FTIR) are significantly higher than the other results from the chemical measurements. This can be due to the level they report, which is very close to the detection limit for SO<sub>2</sub> when measured with FTIR. At the same time, the analysis window for SO<sub>2</sub> with FTIR is close to/overlapping with the analysis window for H<sub>2</sub>O. This can contribute to interference in relation to SO<sub>2</sub>, and it is possible that the result is higher than what it actually is. Laboratory 4 has also noted that measurements close to the detection limit are a challenge, just as the interference from water can have had an effect.

Laboratory 1 achieves a non-satisfactory z-score on measurements 1 and 2 and a doubtful z-score on measurements 3, 4 and 5. Laboratory 4 achieves a non-satisfactory z-score on measurements 3 and 4. Laboratory 5 achieves a doubtful z-score on their measurement 5. All measurements from laboratory 2 and 3, and the other measurements from laboratory 4 and 5 all achieve a satisfactory z-score. Given the significance of the placement of the laboratories' probes, it is expected that they have had an effect on their results, so it is not surprising that they do not have a high z-score in the overall assessment of the laboratories.

The variation in the measurement series is relatively high, which is probably due to the results from FTIR measurements being included in the calculation. For measurements 3 and 4 where FTIR results are not included, the variation is significantly lower.

lavere. Med undtagelse af måling 3 og 4 er variationen dog på niveau med den gennemsnitlige usikkerhed som de enkelte laboratorier oplyser. Den usikkerhed som de enkelte laboratorier angiver vurderes generelt til at være tilfredsstillende i forhold til de målte resultater.

Til trods for de meget varierende resultater så vurderes det at alle laboratorier, undtagen laboratorie 4, kan måle SO<sub>2</sub> tilfredsstillende. Laboratorie 4 opfordres til at vurdere om det valgte set up for FTIR til måling af SO<sub>2</sub> har været optimalt og om de bør anvende FTIR til måling af SO<sub>2</sub> i de lave niveauer, som var til stede i denne præstationsprøvning.



Figur 4. Grafisk præsentation af SO<sub>2</sub>-målingerne

**Bilag A Indrappoteringskema**

For alle målingerne skal både resultat og usikkerhed angives i enheden mg/m <sup>3</sup> (n,t). Den anvendte absorptionsvæske er angivet under skemaet.								
Parameter	Måling nr.		<	Flaske 1	<	Flaske 2		Effektivitet
HF	1	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	2	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	3	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	4	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	5	Måleværdi						
		Usikkerhed						
* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 1,96 * RSD)								
Absorptionsvæske:		Demineraliseret vand						
Kommentarer:								

**Figur 5. Eksempel på rapporteringskema**

## Bilag B Beregninger mm. brugt i vurderingen af resultaterne

### Antagelse om normalfordeling

Det antages som udgangspunkt at resultaterne fra de deltagende laboratorier er normalfordelte omkring middelværdien. Denne antagelse er testet for de enkelte parametre ved at lave et histogram over samtlige målinger. Histogrammets udformning betragtes ikke som et endeligt bevis for normalfordeling, men bruges til at vurdere om det er en rimelig antagelse. Hvis der ses en afvigelse fra antagelsen kommenteres det under den enkelte parameter. Histogrammerne vises i Bilag C.

### Statistiske test

#### Test for outliers

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie testet med Grubb's test<sup>4</sup> for outliers<sup>5</sup> og stragglers<sup>6</sup>. Teststørrelsen beregnes med formlen:

$$G = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

Hvor  $x_i$  er den enkelte måleværdi  
 $\bar{x}$  er middelværdien for måleserien  
 $s$  er spredningen for måleserien

Spredningen beregnes som standardafvigelsen for måleserien:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Hvor  $n$  er det samlede antal måleværdier i måleserien

Værdien af  $G$  for de enkelte måleværdier sammenlignes med den kritiske værdi, der afhænger af antallet af måleværdier, og hvis en værdi dømmes som en outlier fjernes den og testen gentages indtil der ikke er flere outliers.

Stor spredning mellem resultaterne betyder, at selv tydeligt afvigende resultater kan blive "godkendt". Tilsvarende betyder meget lille spredning, at resultater, der ikke afviger meget i absolutte værdier, kan blive dømt som outliers eller stragglers. Derfor skal man være påpasselig med bare at fjerne værdier ukritisk. Forekomsten af outliers og stragglers, og hvad handlinger der er foretaget, bliver kommenteret sammen med de enkelte måleparametre.

<sup>4</sup> ISO 5725-2: Accuracy (trueness and precision of measurement methods and results – part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

<sup>5</sup> En outlier er en værdi, som med 99% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier.

<sup>6</sup> En straggler er en værdi, som med 95% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier. Den er dermed mindre usikker end en outlier.

## Beregning af z-score

Efter fjernelse af eventuelle outliers vurderes de enkelte måleresultater ved udregning af en z-score, der beregnes ud fra følgende formel<sup>7</sup>:

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

Hvor  $x$  er laboratoriets resultat  
 $X$  er den tillagte værdi  
 $\hat{\sigma}$  er et estimat for standardafvigelsen eller spredningen på værdierne (1 x RSD)<sup>5</sup>

I ISO/IEC 17043:2010<sup>5</sup> omtales følgende metoder til bestemmelse af den tillagte værdi:

- Kendt værdi – med resultater bestemt ved specifik tildannelse af præstationsprøvningsemnet (fx fremstilling eller fortynding)
- Certificeret referenceværdi – bestemt ved definitive prøvnings- eller målemetoder
- Referenceværdi – bestemt ved analyse, måling eller sammenligning med sporbar referencenormal
- Konsensusværdi fra ekspertdeltagere (fx referencelaboratorier)
- Konsensusværdi fra alle deltagere – under hensyntagen til outliers

Da der måles direkte på en procesgas, så er metode a) og b) ikke tilgængelige. Der er AMS på spinnekammeret, men det er kun for NH<sub>3</sub>, så derfor bruges metode c) ikke. Metode e), konsensusværdi fra alle deltagere, er derfor det bedste bud, i form af gennemsnittet af resultaterne fra de enkelte måleserier. Referencelaboratoriet (repræsenteret ved FORCE Technology) deltog på lige fod med de andre deltagere, med det formål at blive bedømt. Der er intet belæg for, at referencelaboratoriets resultater er mere valide end andre resultater. Derfor kan metode d) ikke bruges.

I ISO/IEC 17043:2010 omtales følgende metoder til estimat af standardafvigelsen:

- Et præstationsmål for formålsegnethed bestemt ved ekspertvurdering eller myndighedsmandat (f.eks. foreskrevet værdi)
- Et estimat for tidligere præstationsprøvningsrunder eller forventninger baseret på erfaring
- Et estimat fra en statistisk model (generel model)
- Resultaterne fra et præcisionsforsøg
- Deltageres resultater, dvs. en traditionel eller robust standardafvigelse baseret på resultater fra deltagere

Der er AMS på to af de testede parametre, og kvalitetskravet herfra kunne bruges som et estimat for standardafvigelsen jf. metode a). Det er dog valgt at for alle parametre benyttes spredningen på laboratoriernes resultater, eksklusiv eventuelle outliers, som estimat for standardafvigelsen, jf. metode e), for kun at benytte en enkelt metode til estimering af standardafvigelsen.

---

<sup>7</sup> ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

Dette kan gøres ved følgende formler:

$$X = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j \times s_j^2)}{\sum_{j=1}^m n_j}}$$

Hvor  $n_j$  er det samlede antal måleværdier i måleserie j  
 $s_j$  er spredning for måleserie j  
 $m$  er det samlede antal måleserier

Dette estimat har imidlertid den indbyggede svaghed, at stor spredning mellem resultaterne gør det lettere for selv meget afvigende resultater at bestå testen – det er en svag test.

For at sikre at spredningen ikke bliver for stor, og derved giver et statistisk usikkert resultat, er den beregnede spredning desuden vurderet over for evt. krav til usikkerheden på målingerne som måtte findes i relevante metodeblade, eller på anden måde vurderet over for tilgængelige data.

Under forudsætningen af at resultaterne er normalfordelte, som beskrevet ovenfor, angiver ISO/IEC 17043:2010 følgende vurderingskriterier for z-score:

z	Vurdering
$ z  \leq 2,0$	tilfredsstillende
$2,0 <  z  < 3,0$	tvivlsom
$ z  \geq 3,0$	ikke tilfredsstillende

De resulterende z-scoringer er vist under de enkelte parametre og markeret med en farve som i ovenstående skema.

### Statistiske test ved lille deltagerantal

Hvis der kun er få deltagere for en given parameter i en præstationsprøvning, så påvirker det robustheden af de anvendte statistiske metoder.

Bestemmes den tillagte værdi ( $X$ ) og/eller estimatet for spredningen ( $\hat{\sigma}$ ) ud fra deltagernes resultater, så bliver de meget nemt påvirket af et enkelt afvigende resultat, hvis der kun er få deltagere. I de tilfælde så anbefales det at benytte eksternt bestemte værdier for den ene eller begge<sup>8</sup>. For den tillagte værdi kunne det være værdien af en fremstillet prøve eller en ekstern, kontrolleret måling, som fx en AMS. For estimatet af spredningen kan det være et anerkendt kvalitetskriterie, som fx kvalitetskravet for en AMS.

Det samme gør sig gældende for bestemmelsen af outliers. Selv om Grubb's test angives at virke helt ned til 3 prøver, så viser erfaringer at der skal ekstreme afvigelser til for at noget dømmes som en outlier med så få

<sup>8</sup> DS/ISO 13528:2022: Statistiske metoder anvendt til præstationsprøvning ved laboratoriesammenligning

prøver. Selv med mere end 3 prøver så er det, som beskrevet ovenfor en generelt svag test når der er få deltagere og stor spredning.

I de tilfælde hvor der kun er 3 eller færre deltagere for en parameter og der ikke kan findes acceptable eksterne værdier så laves der ikke statistiske test på resultaterne. I stedet vurderes resultaterne ud fra en visuel ekspertvurdering baseret på bl.a. erfaring med målemetoden, observationer på selve måledagen, og kommentarer fra de deltagende laboratorier. Resultaterne præsenteres stadig i en tabel og visuelt, men der beregnes ikke nogen z-score eller tilsvarende.

I enkelte tilfælde, hvor det vurderes, at der er meget stor spredning i de rapporterede resultater, kan statistiske test blive fravalgt ved mere end 3 deltagere på en parameter. I de tilfælde vil det blive beskrevet hvorfor statistiske test er fravalgt.

## Angivelser og beregning af usikkerhed

Laboratorierne har oplyst om usikkerhed for deres målinger. Disse usikkerhedsangivelser anvender laboratorierne også ved almindelige målinger for deres kunder for at beskrive, hvor godt de aktuelle bestemmelser kan udføres. Selvom hvert laboratorium angiver f.eks. 10% usikkerhed, kan en kunde opleve en større variation, hvis flere laboratorier udfører samme bestemmelse.

For at illustrere den samlede usikkerhed ved flere laboratoriers samtidige bestemmelse er spredningen på hver måleserie omregnet til procentvis usikkerhed (95% konfidensinterval) på gennemsnitsværdien af laboratoriernes resultater:

$$U_{prøvning} = 1,96 \times \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

Hvor  $s$  er spredning for måleserien  
 $\bar{x}$  er middelværdien for måleserien

Til sammenligning er gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelse beregnet i procent:

$$U_{lab,middel} = \frac{\sum U_i}{n} \times 100\%$$

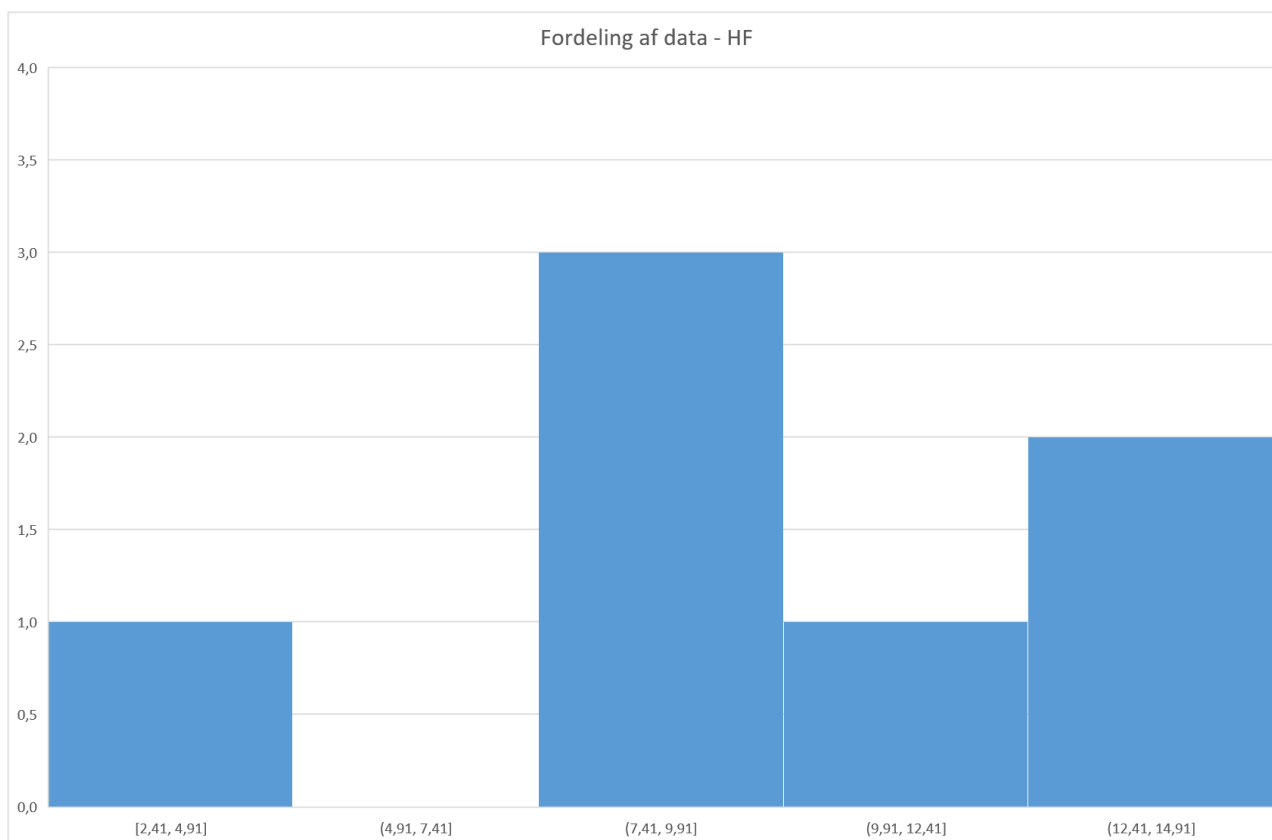
Hvor  $U_i$  er usikkerheden på måleværdi  $i$   
 $x_i$  er måleværdi  $i$   
 $n$  er det samlede antal måleværdier i måleserien

## Bilag C Histogrammer for måledata

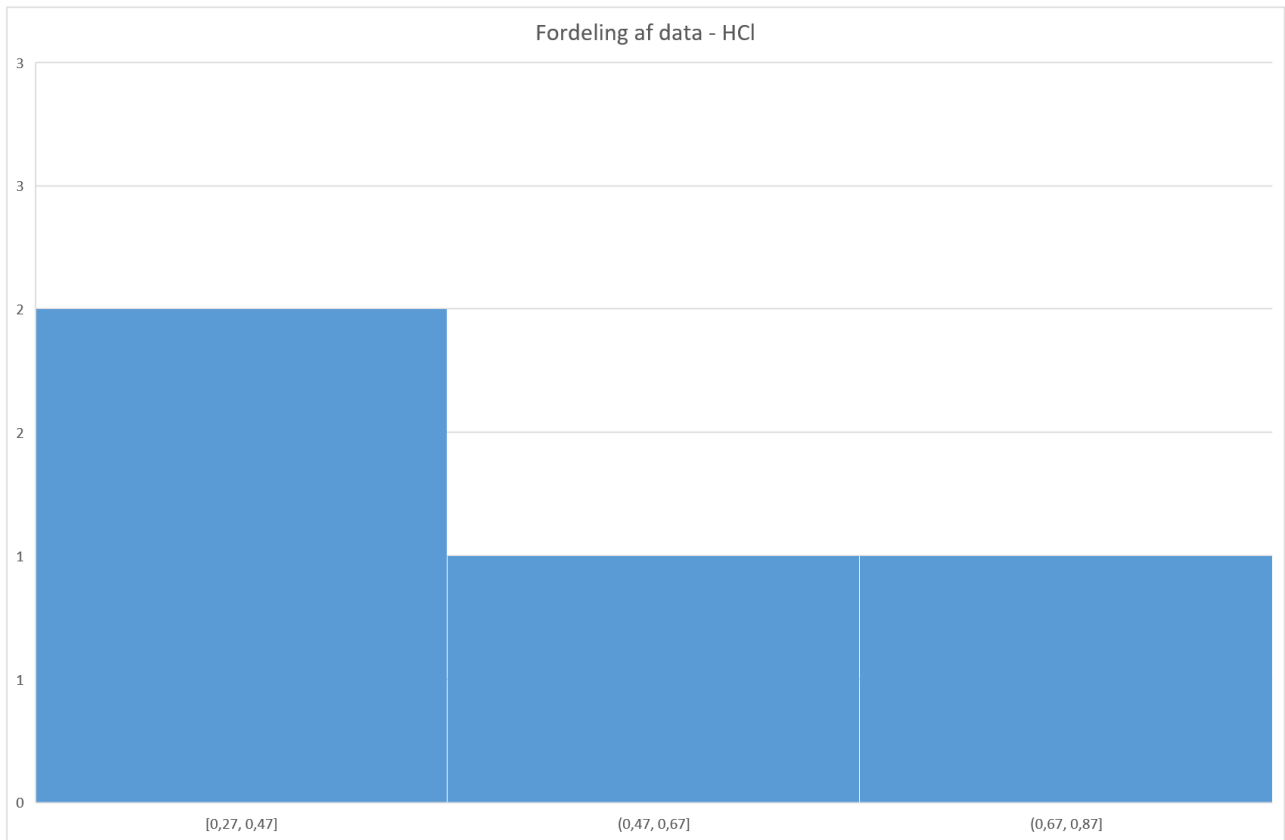
Det antages som udgangspunkt at resultaterne fra de deltagende laboratorier er normalfordelte omkring middelværdien. Denne antagelse er testet for de enkelte parametre ved at lave et histogram over samtlige målinger. Et histogram viser grafisk hvordan resultaterne fordeler sig inden for en række intervaller. Hvis søjlerne i histogrammet ligger i en samlet gruppe, med den/de højeste søjle(r) tæt på midten, er det sandsynligt at data er normalfordelt. Hvis søjlerne deler sig i flere grupper, eller har de højeste søjler i siderne, så gælder antagelsen om normalfordeling sandsynligvis ikke, og det skal vurderes om resultaterne skal deles op i flere separate grupper inden der regnes statistik på dem.

I denne præstationsprøvning havde placeringen af sonden en afgørende betydning for de deltagende laboratoriers resultater. Da det ikke forventes at placeringen af sonderne er normalfordelt, forventes det heller ikke at resultaterne vil være normalfordelte.

### HF



## HCI



## SO<sub>2</sub>

